

王 燕, 王春伟, 高 洁, 等. 高效液相色谱-串联质谱法研究吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的残留动态及最终残留量[J]. 华南农业大学学报, 2014, 35(3): 69-73.

高效液相色谱-串联质谱法研究吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的残留动态及最终残留量

王 燕¹, 王春伟¹, 高 洁¹, 许允成¹, 崔丽丽²

(1 吉林农业大学 农学院, 吉林 长春 130118; 2 中国农业科学院 特产研究所, 吉林 长春 130118)

摘要:【目的】明确在人参生长期施用 250 g · L⁻¹ 吡唑醚菌酯乳油在人参根、茎、叶和土壤中的残留动态及最终残留量. 【方法】样品经丙酮提取, N-丙基乙二胺(PSA)固相萃取柱净化后, 用液相色谱-串联质谱法检测. 【结果和结论】施药剂量为 666.67 g · hm⁻² (以有效成分计) 时, 吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的降解半衰期为 6.35 ~ 8.75 d. 施药剂量为 333.33 ~ 666.67 g · hm⁻² 时, 施药后 60 d 吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的最终残留量低于 0.020 6 mg · kg⁻¹, 因此建议施用 250 g · L⁻¹ 吡唑醚菌酯乳油时, 施药剂量不高于 666.67 g · hm⁻², 施药 1 次, 安全间隔期为 35 d.

关键词: 人参; 吡唑醚菌酯; 残留动态; 最终残留量; 高效液相色谱-串联质谱法

中图分类号: S481.8

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2014)03-0069-05

Determination of residual dynamics and final residues of pyraclostrobin in the ginseng root, stem, leaf and soil by HPLC-MS/MS

WANG Yan¹, WANG Chunwei¹, GAO Jie¹, XU Yuncheng¹, CUI Lili²

(1 College of Agronomy, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;

2 Institute of Special Wild Economic Animal and Plant Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130118, China)

Abstract:【Objective】To identify the residual dynamics and final residues of pyraclostrobin 250 g · L⁻¹ EC in the ginseng root, stem, leaf and soil after spraying during the ginseng growth period. 【Method】The samples were extracted with acetone, cleaned up with primary secondary amine (PSA) solid phase extraction cartridge, and determined by high performance liquid chromatography coupled with electrospray mass spectrometry (HPLC-MS/MS). 【Result and conclusion】The half lives of pyraclostrobin were from 6.35 to 8.75 d in the ginseng root, stem, leaf and soil with a spraying dosage of 666.67 g · hm⁻². Final residues of pyraclostrobin in the ginseng root, stem, leaf and soil were below 0.020 6 mg · kg⁻¹ over 60 d at a spraying dosage ranging from 333.33 to 666.67 g · hm⁻². It is recommended that the pre-harvest interval of pyraclostrobin 250 g · L⁻¹ EC should be set 35 d and sprayed one time at the dosage of no more than 666.67 g · hm⁻².

Key words: ginseng; pyraclostrobin; residual dynamics; final residue; HPLC-MS/MS

收稿日期: 2013-10-08 优先出版时间: 2014-03-31

优先出版网址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7671/j.issn.1001-411X.2014.03.013.html>

作者简介: 王 燕 (1987—), 女, 博士研究生, E-mail: yan314319@163.com; 通信作者: 高 洁 (1964—), 女, 教授, 博士, E-mail: jiegaol15@126.com

基金项目: 吉林省世行贷款农产品质量安全项目(2011-Z24); 吉林省人参产业发展专项资金项目(2011 省财政厅)

吡唑醚菌酯 (Pyraclostrobin) 为 N-[2-[1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-基氧甲基]苯基](N-甲氧基)氨基甲酸甲酯, 分子式为 $C_{19}H_{18}ClN_3O_4$ ^[1], 为新型广谱杀菌剂, 通过抑制真菌孢子萌发和菌丝生长而发挥药效, 其抑菌机理是通过阻止细胞色素 b 和 c1 间电子传递而抑制线粒体的呼吸作用, 使线粒体不能产生和提供细胞正常代谢所需要的能量 (ATP), 最终导致细胞死亡^[2]. 目前吡唑醚菌酯已广泛应用于 100 多种作物上, 可有效防治由子囊菌纲、担子菌纲、卵菌纲和半知菌类真菌引起的病害^[3-4]. 近年来吡唑醚菌酯广泛用于防治人参黑斑病和人参灰霉病.

为有效控制人参中吡唑醚菌酯的残留量, 保障我国人参生产和安全, 研究人参中吡唑醚菌酯的残留动态及残留量具有重要意义. 吡唑醚菌酯的检测方法主要有气相色谱法^[5-6]、高效液相色谱法^[7-11]和液相色谱-串联质谱法^[12-15], 其在黄瓜、辣椒、白菜、草莓、葡萄、西瓜、花生、甘蓝中的残留检测方法有报道^[5-15], 但采用液相色谱-串联质谱法测定吡唑醚菌酯在人参和土壤中的残留动态及最终残留量, 国内外鲜见报道. 本试验建立了人参根、茎、叶及土壤中吡唑醚菌酯的高效液相色谱-串联质谱检测方法, 并研究了 $250\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡唑醚菌酯乳油在人参根、茎、叶和土壤中的消解动态及最终残留量, 为我国吡唑醚菌酯在人参中的最大残留限量标准的建立提供理论参考, 为吡唑醚菌酯在人参上安全、合理地使用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料和仪器

供试作物: 4 年生人参 *Panax ginseng* C. A. Meyer, 品种为大马牙; 试验地点: 吉林省抚松县兴参镇榆树村和集安市大地参业人参种植基地.

甲苯、丙酮、乙腈 (均为优级纯); 甲酸 (分析纯); 水为 GB/T 6682 规定的一级水; $250\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡唑醚菌酯乳油 (德国巴斯夫 (中国) 有限公司); 吡唑醚菌酯标准品 (国家标准物质信息中心), 纯度 (w) 为 99.5%.

API 4000 型串联三重四极杆质谱仪 (美国 Applied Biosystems 公司); Agilent 1200 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); Kromasil Eternity-5- C_{18} 色谱柱 (瑞典 AKZO NOBEL 公司); PSA 固相萃取柱 ($500\text{ mg} \cdot 6\text{ mL}^{-1}$, 美国 Supelco 公司); 离心机 ($10\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 美国 Beckman coulter 公司); 涡漩混匀器 (德国 IKA 公司); Mettler PL1500-s 电子天平 (0.01 <http://xuebao.scau.edu.cn>

g); 组织捣碎机 ($20\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$); $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜等.

1.2 试验方法

1.2.1 消解动态试验 试验共设高剂量和不施药空白对照 2 个处理, 3 次重复, 小区面积为 15 m^2 . 施药剂量为 $666.67\text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$. 施药后 0 (在施药后 2 h 之内)、1、3、7、14、21、28 和 35 d 分别采集人参根、茎、叶及土壤样品, 每小区按对角线取 5 点, 土壤样品采集深度为 0~10 cm, 四分法留样. 同期采集空白样品, 标记后于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下保存待测^[16].

1.2.2 最终残留试验 试验设 2 个施药浓度处理, 分别为 333.33 和 $666.67\text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$, 设不施药空白对照小区, 每处理重复 3 次. 在施药后 21、28、35 和 60 d 采集人参根、茎、叶和土壤样品, 土壤样品采样深度为 0~15 cm, 采样方法同 1.2.1.

1.2.3 样品测定前处理方法 干人参根样品的制备: 称取 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存的鲜人参根、茎、叶样品 100 g , 依次用组织捣碎机将样品粉碎, 将粉碎后的鲜人参根样品平铺, 置于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下 2 h 将样品烘干, 备用.

提取: 取 5 g 人参根、茎、叶、土壤及干人参根样品于 50 mL 离心管中, 加入丙酮 20 mL , 涡漩混匀 1 min 后 $8\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min , 取上清液, 再向离心管中加入 20 mL 丙酮, 重复提取 1 次, 合并上清液于 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下旋转蒸发至近干, 加入 $V(\text{乙腈}): V(\text{甲苯}) = 3:1$ 的溶液 5 mL 溶解, 待净化.

净化: $10\text{ mL } V(\text{乙腈}): V(\text{甲苯}) = 3:1$ 溶液预淋洗 PSA 固相萃取柱, 弃流出液; 将 5 mL 溶解液倒入 PSA 固相萃取柱中, 用 $20\text{ mL } V(\text{乙腈}): V(\text{甲苯}) = 3:1$ 的溶液进行洗脱; 收集全部洗脱液于鸡心瓶中, 于 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中旋转浓缩至近干; 用乙腈溶解, 并定容至 1 mL , 经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后供 LC-MS/MS 测定.

1.2.4 色谱和质谱条件 色谱柱: Kromasil Eternity-5- C_{18} , $2.1\text{ mm} \times 150\text{ mm}$; 柱温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$; 进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$; 流动相: $V(\text{乙腈}): V(\text{水}): V(\text{甲酸}) = 90.00: 9.99: 0.01$; 流速: $250\text{ }\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. 离子源为电喷雾离子源 (ESI); 正离子扫描; 检测方式为多反应监测; 电喷雾电压 $5\,500\text{ V}$; 雾化气压力为 0.483 MPa ; 气帘气压力为 0.138 MPa ; 辅助加热气压力为 0.379 MPa ; 离子源温度为 $725\text{ }^{\circ}\text{C}$; 吡唑醚菌酯的定量离子 (m/z) 为 $388.0/194.0$; 定性离子 (m/z) 为 $388.0/194.0$, $388.0/163.0$; 去簇电压为 6 V ; 碰撞气能量为 19 和 29 eV .

1.2.5 标准曲线制作 准确称取吡唑醚菌酯标准品 10.0 mg , 置于 100 mL 容量瓶中, 用丙酮溶解, 并定容至刻度, 配制质量浓度为 $100\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准

储备液,用人参空白基质液稀释、定容,配制 0.001、0.005、0.01、0.05、0.10、0.50、1.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 7 个系列标准溶液.以质量浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标绘制标准曲线,建立回归方程.

1.2.6 添加回收率试验 取空白对照区人参根、茎、叶和土壤样品进行添加回收率试验.共设 3 个添加水平,分别添加质量浓度为 0.01、0.02 和 0.20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的标准溶液,每个添加试验设定 10 个平行和 1 个对照,计算添加回收率和相对标准偏差.

2 结果与分析

2.1 线性范围和检出限

吡唑醚菌酯在 0.001 ~ 1.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 质量浓度范围内,其浓度与响应值有良好的线性关系,线性方程为 $y = 1.74 \times 10^7 x + 6.84 \times 10^5$,相关系数 $r = 0.997\ 3$.在所设定的仪器条件下,以 3 倍信噪比 ($S/N = 3$) 计算检出限 (LOD),吡唑醚菌酯的检出限为 0.001 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

2.2 添加回收率试验

从表 1 可知:吡唑醚菌酯在添加质量分数为 0.01 ~ 0.20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,人参根、茎、叶及土壤的回收率范围分别为 87.2% ~ 89.7%、85.8% ~ 89.5%、87.6% ~ 94.8% 和 88.0% ~ 91.3%,相对标准偏差分别为 7.49% ~ 9.39%、5.32% ~ 7.54%、5.97% ~ 8.75% 和 6.30% ~ 8.05%.说明该方法对吡唑醚菌酯具有良好的分离效果,其灵敏度和准确度均符合农药残留分析要求.

表 1 吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶及土壤中的回收率¹⁾
Tab. 1 The recovery of pyraclostrobin in the ginseng root, stem, leaf and soil

样品	添加质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率/ %	相对标准 偏差/%
人参根	0.01	89.7	9.39
	0.02	87.2	7.49
	0.20	88.4	8.64
人参茎	0.01	88.1	7.54
	0.02	85.8	6.47
	0.20	89.5	5.32
人参叶	0.01	94.8	8.75
	0.02	87.6	7.75
	0.20	91.2	5.97
土壤	0.01	91.3	7.30
	0.02	89.0	8.05
	0.20	88.0	6.30

1) 试验设定 10 个平行样本.

2.3 残留动态试验

吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶、土壤和干人参根中的残留降解动态符合一级反应动力学方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$,其中 C_t 为施药后间隔时间为 t 时的农药质量分数; C_0 为施药后的原始沉积量; k 为降解速率常数; t 为施药后的时间.由此可求出降解半衰期 $t_{1/2} = \ln 2 \cdot k^{-1}$.由表 2 和表 3 可知:吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的降解半衰期范围为 6.35 ~ 8.75 d.由表 4 可知:250 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡唑醚菌酯乳油在集安和抚松干人参根中的降解半衰期分别为 7.67 和 7.94 d.

表 2 吡唑醚菌酯在集安人参根、茎、叶和土壤中的残留动态
Tab. 2 Residual dynamics of pyraclostrobin in the ginseng root, stem, leaf and soil of Ji'an City

$t_{\text{取样}}/\text{d}$	根		茎		叶		土壤	
	残留量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	消解率/%	残留量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	消解率/%	残留量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	消解率/%	残留量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	消解率/%
0	0.100 7		0.416 7		0.736 1		0.054 2	
1	0.137 5		0.388 9	6.67	0.583 3	20.75	0.036 1	33.37
3	0.093 1	32.32	0.301 0	27.77	0.402 8	45.28	0.029 2	46.19
7	0.056 9	58.59	0.166 7	60.00	0.216 7	70.57	0.015 3	71.81
14	0.033 3	75.76	0.108 3	74.00	0.123 6	83.21	0.010 7	80.27
21	0.025 0	81.82	0.030 6	92.67	0.084 7	88.49	0.006 4	88.21
28	0.017 5	87.27	0.018 1	95.67	0.056 9	92.26	0.003 9	92.82
35	0.010 4	92.42	0.010 6	97.47	0.025 0	96.60	0.002 9	94.62
消解方程	$C_t = 0.124\ 8\text{e}^{-0.082\ 9t}$		$C_t = 0.406\ 0\text{e}^{-0.109\ 1t}$		$C_t = 0.554\ 0\text{e}^{-0.088\ 7t}$		$C_t = 0.037\ 4\text{e}^{-0.079\ 2t}$	
相关系数	0.956 5		0.987 5		0.968 3		0.957 7	
半衰期/d	8.36		6.35		7.81		8.75	

表 3 吡唑醚菌酯在抚松人参根、茎、叶和土壤中的残留动态

Tab.3 Residual dynamics of pyraclostrobin in the ginseng root, stem, leaf and soil of Fusong County

$t_{\text{取样}}/\text{d}$	根		茎		叶		土壤	
	残留量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	消解率/%	残留量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	消解率/%	残留量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	消解率/%	残留量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	消解率/%
0	0.131 9		0.583 3		0.930 6		0.131 9	
1	0.180 6		0.5278	9.52	0.666 7	28.36	0.091 7	30.50
3	0.162 5	10.02	0.437 5	25.00	0.430 6	53.73	0.029 2	77.89
7	0.098 6	45.40	0.319 4	45.23	0.355 6	61.79	0.023 6	82.10
14	0.061 1	66.16	0.163 9	71.90	0.263 9	71.64	0.019 4	85.26
21	0.043 1	76.16	0.072 2	87.62	0.152 8	83.58	0.012 5	90.52
28	0.022 2	87.70	0.045 8	92.14	0.084 7	90.90	0.009 3	92.94
35	0.008 1	95.54	0.031 4	94.62	0.038 9	95.82	0.003 6	97.26
消解方程	$C_t=0.181\ 1\text{e}^{-0.080\ 5t}$		$C_t=0.562\ 6\text{e}^{-0.087\ 4t}$		$C_t=0.724\ 1\text{e}^{-0.079\ 8t}$		$C_t=0.069\ 9\text{e}^{-0.082\ 9t}$	
相关系数	0.963 0		0.991 0		0.972 9		0.866 9	
半衰期/d	8.61		7.93		8.69		8.36	

表 4 吡唑醚菌酯在干人参根中的残留动态

Tab.4 Residual dynamics of pyraclostrobin in dried ginseng root

$t_{\text{取样}}/\text{d}$	集安		抚松	
	残留量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	消解率/%	残留量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	消解率/%
0	0.388 9		0.472 2	
1	0.486 4		0.583 3	
3	0.388 9	20.05	0.556 4	4.61
7	0.171 3	64.79	0.305 6	47.62
14	0.098 6	79.73	0.194 4	66.66
21	0.081 9	83.15	0.122 2	79.05
28	0.043 1	91.15	0.070 8	87.86
35	0.016 7	96.57	0.025 0	95.71
60	0.013 2	97.29	0.012 1	97.93
消解方程	$C_t=0.447\ 0\text{e}^{-0.090\ 4t}$		$C_t=0.664\ 1\text{e}^{-0.087\ 3t}$	
相关系数	0.963 9		0.986 2	
半衰期/d	7.67		7.94	

250 g · L⁻¹吡唑醚菌酯乳油施药后 60 d 在集安和抚松干人参根中的最终残留量分别为 0.013 2 和 0.012 1 mg · kg⁻¹,说明其半衰期较短,属于易降解农药($t_{1/2}$ < 30 d)。

2.4 最终残留试验

在集安市进行的最终残留试验结果(表 5)表明:在施药剂量为 666.67 g · hm⁻²时,施药后 60 d 吡唑醚菌酯在人参根、叶和土壤中的残留量分别为 0.005 3、0.004 4 和 0.002 2 mg · kg⁻¹在人参茎中未检出残留。在施药剂量为 333.33 g · hm⁻²时,施药后 60 d 吡唑醚菌酯除在人参根中残留量为 0.002 5

mg · kg⁻¹,人参茎、叶和土壤中均未检出残留。在抚松县进行的最终残留试验结果(表 5)表明:施药剂量为 666.67 g · hm⁻²时,施药后 60 d 吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的残留量分别为 0.0021、0.0206、0.0183 和 0.0058 mg · kg⁻¹;在施药剂量为 333.33 g · hm⁻²时,施药后 60 d 吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中残留量分别为 0.002 5、0.013 2、0.016 7 mg · kg⁻¹和未检出。

表 5 吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的最终残留¹⁾

Tab.5 Final residues of pyraclostrobin in the ginseng root, stem, leaf and soil

试验地点	施用剂量/ (g · hm ⁻²)	t _{取样} /d	残留量/(mg · kg ⁻¹)			
			人参根	人参茎	人参叶	土壤
集安市	666.67	21	0.025 0	0.030 6	0.084 7	0.006 4
		28	0.017 5	0.018 1	0.056 9	0.003 9
		35	0.010 4	0.010 6	0.025 0	0.002 9
		60	0.005 3	未检出	0.004 4	0.002 2
	333.33	21	0.012 4	0.013 6	0.049 4	0.004 9
		28	0.007 8	0.010 6	0.036 1	0.003 6
		35	0.002 4	0.006 4	0.011 8	0.002 1
		60	0.002 5	未检出	未检出	未检出
抚松县	666.67	21	0.043 1	0.072 2	0.152 8	0.012 5
		28	0.022 2	0.045 8	0.084 7	0.009 3
		35	0.008 1	0.031 4	0.038 9	0.003 6
		60	0.002 1	0.020 6	0.018 3	0.005 8
	333.33	21	0.022 2	0.027 5	0.068 9	0.007 6
		28	0.010 8	0.021 5	0.050 0	0.005 0
		35	0.006 3	0.016 1	0.024 7	0.003 9
		60	0.002 5	0.013 2	0.016 7	未检出

3 讨论与结论

人参基质成分复杂,包括多种皂甙、有机酸、多糖及酯类等,在农药检测过程中易产生假阳性,影响结果的准确性与灵敏度.传统的色谱分析方法提取、净化等处理步骤繁琐、复杂,操作耗时费力.HPLC-MS/MS是以质谱仪为检测手段,集高效液相色谱(HPLC)的高分离能力与质谱(MS)的高灵敏度和高选择性于一体的分离分析方法,具有灵敏度高、广谱性强、抗干扰好等优点.本试验根据人参样品基质的特性,对提取、净化等处理步骤进行了优化,建立了人参根、茎、叶及土壤中吡唑醚菌酯的液相色谱-串联质谱残留检测方法.该方法的精密度、灵敏度、回收率等方面均符合农药残留检测要求,且操作简便、快捷,能满足生产上对吡唑醚菌酯残留检测限量的要求.

残留试验结果表明,吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的降解半衰期为6.35~8.75 d,半衰期较短,为易降解农药($t_{1/2} < 30$ d).我国尚未制定吡唑醚菌酯在人参中的最大残留限量标准.加拿大(<http://www.pmara-arla.gc.ca/english/legis/maxres-e.html>)规定吡唑醚菌酯在人参中最大残留限量值为 $0.40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,欧盟(http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticide/index_en.htm)和韩国(http://www.kfda.go.kr/cgi-bin/t4.cgi/eng/english_12.taf)规定吡唑醚菌酯在人参中最大残留限量值分别为 0.05 和 $2.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.我国规定吡唑醚菌酯在结球甘蓝、大白菜、黄瓜、辣椒、马铃薯、苹果、西瓜、甜瓜、葡萄和香蕉上的最大残留限量值分别为 0.50 、 5.00 、 0.50 、 0.50 、 0.02 、 0.50 、 0.50 、 0.50 、 2.00 和 $0.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[17].参照以上残留限量及本试验残留数据,建议在人参生长期施用 $250\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 吡唑醚菌酯乳油时,施药剂量不高于 $666.67\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$,施药1次,安全间隔期为35 d.

参考文献:

[1] 刘长令. 世界农药大全:杀菌剂卷[M]. 北京:化学工业出版社,2002:139-143.
[2] 张亦冰. 新颖甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂:吡唑醚菌酯[J]. 世界农药,2007,29(3):47-48.

[3] 杨丽娟,柏亚罗. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂:吡唑醚菌酯[J]. 现代农药,2012,11(4):46-50.
[4] 侯春青,李志念,刘长令. 新型 Strobil 类杀菌剂唑菌胺酯[J]. 农药,2002,41(6):41-42.
[5] 张志恒,李红叶,吴珉,等. 百菌清、腈菌唑和吡唑醚菌酯在草莓中的残留及其风险评估[J]. 农药学报,2009,11(4):449-455.
[6] 王岩,姚威风,梁爽,等. 甘蓝和土壤中吡唑醚菌酯·烯酰吗啉残留分析[J]. 农药,2011,50(1):46-47
[7] 郑杨,戴海波,刘运风,等. 吡唑醚菌酯·烯酰吗啉18.7%水分散粒剂高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理,2008,29(12):9-12.
[8] 李瑞娟,于建奎,宋国春,等. 60%唑醚·代森联水分散粒剂中吡唑醚菌酯在葡萄和土壤中的残留分析[J]. 环境化学,2009,29(4):619-622.
[9] 李瑞娟,于建奎,宋国春. 葡萄和土壤中吡唑醚菌酯的高效液相色谱残留分析方法[J]. 农药科学与管理,2010,31(6):33-36.
[10] 张少军,郑振山,陈勇达,等. 杀菌剂吡唑醚菌酯在大白菜上的残留动态[J]. 中国蔬菜,2011(18):77-80.
[11] 张志勇,王冬兰,刘贤进. 西瓜与土壤中吡唑醚菌酯残留的分析方法[J]. 安徽农业科学,2010,38(34):19386-19387.
[12] 李亮亮,王明林,于建奎,等. 60%唑醚·代森联水分散粒剂中吡唑醚菌酯在辣椒和土壤中的残留测定[J]. 山东农业科学,2012,44(12):81-84.
[13] 张育乐,黄超群,朱晓雨,等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定中药材中7种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的残留量[J]. 色谱,2013,31(3):264-269.
[14] 洪文英,吴燕君,章虎,等. 啞菌酯和吡唑醚菌酯在黄瓜中的残留降解行为及安全使用技术[J]. 浙江农业学报,2012,24(3):469-475.
[15] ZHANG Fengzu,WANG Lei,ZHOU Li,et al. Residue dynamics of pyraclostrobin in peanut and field soil by QuEChERS and LC-MS/MS[J]. Ecotox Environ Safe,2012,78(4):116-122.
[16] 刘光学. NY/T 788—2004 农药残留试验准则[S]. 北京:中国农业出版社,2004.
[17] 中华人民共和国卫生部,中华人民共和国农业部. GB 2763—2012 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S]. 北京:中国标准出版社,2012.

【责任编辑 霍 欢】